

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003971369

WPI Acc No: 1984-116913/ 198419

XRAM Acc No: C84-049317

XRPX Acc No: N84-086313

Toner mfr. for developing electrostatic latent image - by dispersing
hydrophobic positively charged silica powder, resin monomer and initiator
in medium contg. negatively charged silica powder

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59053856	A	19840328	JP 82164574	A	19820921	198419 B

Priority Applications (No Type Date): JP 82164574 A 19820921

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59053856	A	14		

Abstract (Basic): JP 59053856 A

Toner materials contain hydrophobic, positively charged silica fine powder, a synthetic resin monomer and a polymerisation initiator. These materials are dispersed in a medium which contains hydrophilic, negatively charged silica fine powder and which is hardly compatible with the above monomer. Then, suspension polymerisation is carried out.

The pref. ratio of the hydrophobic, positively charged silica fine powder and the monomer is 50 wt% or less, more pref. 10-0.1 wt%: 100 wt%. That of the hydrophilic, negatively charged silica fine powder and the monomer is 10 wt% or less, more pref. 5-0.1 wt%: 100 wt%.

The invention produces new, negatively charged toner for developing electrostatic latent images. Grain size distribution is narrow and toners produced have proper grain size and good fluidness, and furthermore, produces high quality images.

0/0

Title Terms: TONER; MANUFACTURE; DEVELOP; ELECTROSTATIC; LATENT; IMAGE;
DISPERSE; HYDROPHOBIC; POSITIVE; CHARGE; SILICA; POWDER; RESIN; MONOMER;
INITIATE; MEDIUM; CONTAIN; NEGATIVE; CHARGE; SILICA; POWDER

Derwent Class: A89; G08; P84

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-B05; A12-L05C; G06-G05

Plasdoc Codes (KS): 0008 0231 2066 2083 2106 2557 2572 2651 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 031 04- 347 393 512 532 536 575 592 593 658 659 679 691 725

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—53856

⑬ Int. Cl.³
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号
7265—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)3月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑮ トナーの製造方法

⑯ 特 願 昭57—164574

⑰ 出 願 昭57(1982)9月21日

⑱ 発 明 者 高木誠一

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

⑲ 発 明 者 兵主善彦

東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

⑳ 出 願 人 キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3—30—2

㉑ 代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

1. 発明の名称

トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

融水性正帯電性シリカ微粉末と合成樹脂単電
体と重合開始剤とを含有するトナー材料を、親
水性負帯電性シリカ微粉末を含有し、前記単電
体とほとんど相溶しない分散媒中に分散させて
懸濁重合する工程を有するトナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、静電荷像等を現像する為のトナー
の製造方法に関する。

従来、トナーは一般に熱可塑性樹脂中に着色
剤、その他添加剤を溶解混合し、均一に分散し
た後、微粉砕装置、分級機により、所望の粒径
を有するトナーを製造してきた。この製造法は
かなり優れたトナーを製造し得るがある種の制
限がある。すなわち、トナー用材料の選択範囲
にある種の制限がある。たとえば樹脂原料分散
体が十分に脆く、経済的に可能な製造速度で微

粉砕し得るものでなくてはならない。この要求
から樹脂原料分散体が十分に脆く、実際に高速
で微粉砕する場合に微粉砕によつて広い粒径範
囲が形成されやすく、比較的大きな割合の微粒
子がこれに含まれるという問題が生じる。さら
にこのように高硬度脆性の材料は、複写機にお
いて現像用を使用する際、時として、さらに微
粉砕をいし、粉化を受ける。トナーの他の必要
条件には、貯蔵時に安定であること、凝固しな
いこと、現像に適した摩擦帯電特性を有してい
ること、優れた像を形成すること、感光体表面
などを汚染しないこと、適当な熱安定特性を有
することであり、これらの必要条件はこのトナ
ー形成法にかせられた付加的要件と組合せられ
る。

懸濁重合によつて得られる静電荷像現像用ト
ナーは、粉砕法の欠点を克服したものである。
すなわち、粉砕工程をまるで含まないために脆
性は必要でなく、球形であるために流動性に優
れ、そのため摩擦帯電が均一である。さらに東

合を適当にコントロールすること、あるいは架橋剤などを使うことによつて熱安定特性の優れたトナーを得ることができる。

しかしながら、合一のない安定に懸濁した系で重合を行うこと、また、重合によつて均一な粒径分布を有する微細な重合体粒子を得ることは、技術的にむずかしい。そこで重合性単量体系を水中で懸濁重合するに際し、重合の進行にともない重合体粒子の合一を防ぐために懸濁安定剤を使用する。一般に安定剤として用いられているものは、水溶性高分子と難溶性の微粉末状の無機化合物に大別され、前者にはゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール等があり後者には BaSO_4 、 CaSO_4 、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaCl_2 のとき難溶性炭素、タルク、粘土、珪酸、珪酸上のとき、無機高分子、金属酸化物の粉末がある。

懸濁重合は前記安定剤の選択の他に攪拌が大切な条件であり、粒子の大きさ、及び重合の安定性がこれによつて決定される。低速攪拌では

ゲル化を起し重合体粒子が得られない。一方高速攪拌では小さな粒子径の重合体粒子が得られるが、攪拌装置への空気の混入のため酸素がラジカルの禁止作用をもつので重合収率の低下及び重合度の低下が認められる。

これに関連して、凝比（重合性単量体：水の比）の問題があり、通常は1：5～1：8の範囲であり、水が少なくモノマー量が多くなるとゲル化して失敗し易い。又概して、粒径分布の幅が広い。

一方、従来の懸濁重合方法によつては、工業的に30 μ 以下の重合体粒子を得るのは非常に困難であつた。即ちこれらは重合の進行にともない重合体粒子の粘度がしだいに増すと、粒子は粘着力を増し、攪拌しても粒子同士の合一を防ぐことができず、粒子径が大きくなつたりゲル化をおこす。この現象を防ぐために安定剤の他に補助剤が用いられる。媒体の粘度を増して粒子の合一を防ぐためグリコール、グリセリンなどを添加する方法、水と粒子間の界面張力を

増すために NaCl 、 Na_2SO_4 などの電解質を添加する方法等が採られている。

しかしながらこれらの方法においても、トナーとして満足する粒径、すなわち個数平均径10 μ ～20 μ 位の微細な粒子を得ることはむずかしい。それは、結局、合一をふせぐ方法がじゅうぶんではないからである。また、重合性単量体と無機質分散剤との組み合わせにおいて、カチオン性重合性単量体又は難水溶性有機アミン化合物の添加により重合性単量体粒子の界面がカチオン性、又は、アニオン性重合性単量体の添加によりアニオン性帯電している。

一方無機質分散剤は重合性単量体粒子と反対の帯電を有し、このため、重合性単量体粒子の表面をイオンのな強固な結合により完全に均一に被覆して合一を防ぎ、個数平均径が10～20 μ 位の微粒子を得る方法が提案されている。

この方法は無機質分散剤に、アニオン性としてコロイダルシリカ(SiO_2)、ペントナイト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)などを用い、カチオン性として酸化アル

ミ(Al_2O_3)などを用いる。そしてこれらが最終的に得られるトナー微粒子の表面を完全におおっているのである。ところが、トナーとして満足するためには、摩擦帯電などにより負あるいは正に過剰量の帯電をしなければならぬ。

コロイダルシリカは、それ自体強く負に帯電するため、負帯電のトナーを得ることができる。しかし酸化アルミ(Al_2O_3)は、水中では、かなり強く正帯電となるが、乾燥してトナーとして得るとき、正帯電はひじょうに小さく、実用上問題であつた。

そこで本発明の目的は、かかる懸濁重合によるトナーにおいて、かかる欠点を解決したトナーの製造方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、負帯電性の新規なる静電荷像現像用トナーを提供するものである。

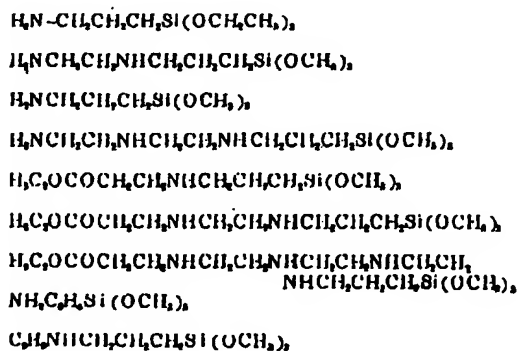
さらに本発明は、粒径分布がせまく、適当な粒径をもつトナーの製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、流動性が良く、兩性性のす

ぐれた静電荷像現像用トナーを提供するものである。

その特徴とするところは、疎水性正帯電性シリカ微粉末と合成樹脂単量体と重合開始剤とを含有するトナー材料を、親水性負帯電性シリカ微粉末を含有し、前記単量体とほとんど相溶しない分散媒中に分散させて懸濁重合する工程を有するトナーの製造方法にある。

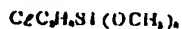
すなわち、疎水性正帯電性シリカ微粉末は、単量体系中に分散させると容易に分散し、分散媒中にかかる単量体系を懸濁しても、まったく、分散媒中には出てこない。そこでかかる分散媒中に親水性負帯電性シリカ微粉末を分散させておくと、懸濁粒子界面の疎水性正帯電性シリカ微粉末と、分散媒中の親水性負帯電性シリカ微粉末が静電気の引力により結合し、懸濁粒子表面に親水性負帯電性シリカ微粉末が強固に均一に被覆する。そのため懸濁粒子の合^ちが^あげられ、粒度分布のせまい、微細な粒子が容易に得られる。



或いはポリアミノアルキルトリアルコキシシランなどが挙げられ、これらは1種または2種以上の混合系で用いてもよい。

疎水化表面処理剤として、例えばシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤などがある。具体的には次のようなものである。

γ-クロロプロピルトリメトキシシラン



ビニルトリクロルシラン

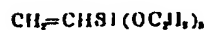
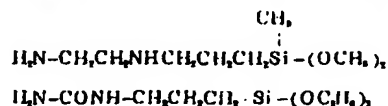


ビニルトリエトキシシラン

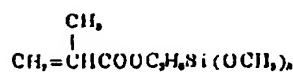
このようにして得られたトナーは流動性が良く、帯電が均一で、耐像性も良好である。

単量体系に含有する疎水性正帯電性シリカ微粉末は単量体100重量部に対して50重量部以下が好ましく、10～0.1重量部がより好ましい。又、分散媒中に含有する親水性負帯電性シリカ微粉末は、単量体100重量部に対して10重量部以下が好ましく、5～0.1重量部がより好ましい。

本発明に用いられるシリカ微粉末に、一般的な正帯電性表面処理剤と疎水化表面処理剤を任意に使うことができる。正帯電性表面処理剤として例えば、一般式 X_mSiY_n で表わされるものがある。ここでXはアルコキシ基またはクロル原子。m:1又は2又は3。Yは1級～3級アミノ基を有する炭化水素基。n:3又は2又は1。具体的には次のようなものがある。



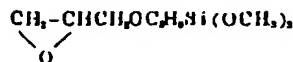
ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン



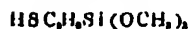
β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エタルトリメトキシシラン



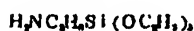
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン



γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン



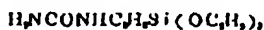
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン



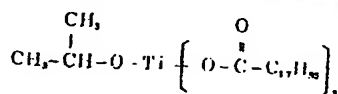
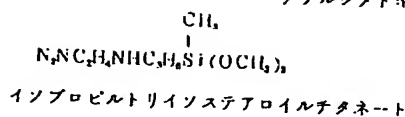
N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン



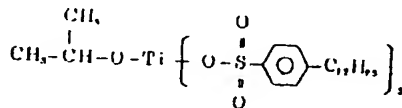
γ-クレイドプロピルトリエトキシシラン



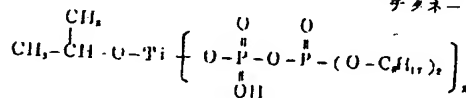
N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピル
メチルジメトキシシラン



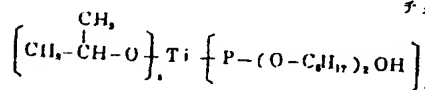
イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート



イソプロピルトリス(ジ옥チルパイロホスフェート)チタネート

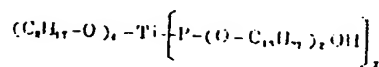


テトライソプロピルビス(ジ옥チルホスファイト)チタネート

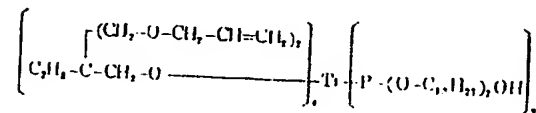


特開昭59-53856(4)

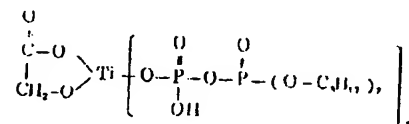
テトラ옥チルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート



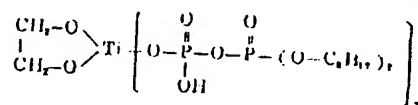
テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジ-トリデシル)ホスファイトチタネート



ビス(ジ옥チルパイロホスフェート)オキシセチレートチタネート



ビス(ジ옥チルパイロホスフェート)エチレンチタネート



シリカ微粉末の処理方法としては、一般的方法で良い。例えばシリカ微粉末を攪拌しておき、

これに処理剤の溶液を少しずつ加えて処理することができる。また、気相中で、シリカ微粉末に処理剤もしくはその溶液を気化して吹きつけるなどの方法がある。

処理剤は、正帯電性表面処理剤を処理してから新めて疎水化表面処理剤を処理しても良いし、適当な割合で両表面処理剤を混合して同時に処理しても良い。また、数種の処理剤を用いても良い。

本発明に用いる親水性負帯電性シリカ微粉末としては、一般的なものが用いられるが、例えば、アエロジル#130、#200、#300、#380(日本アエロジル社)を用いることができる。

本発明では、アニオン性重合性単量体を同時に用いても良い。

本発明に用いられるアニオン性重合性単量体としては次のようなものがある。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、N-メチロールアクリルアミド、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、

メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、アジッドホス-オキシエチルメタクリレート、がある。

但し、これらの物質は重合性単量体粒子中に共存することが必要な条件であり、そのために水性有機アミン類は使用することができない。しかしイオン性重合性単量体は水性性であつても重合の進行にともない共重合することにより重合体粒子の一部となり水相に存在することがない。

本発明において用いられる適当な分散媒は、例えば、いずれか適当な安定化剤、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルローズ、メチルヒドロプロピルセルローズ、エチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびそれらの塩、デンプン、ガムアルギン酸、ゼイン、カ

ゼイン、リン酸三カルシウム、タルク、硫酸バリウム、ペントナイト、水酸化アルミニウム、水酸化第2鉄、水酸化チタン、水酸化トリウム等を水性相に包含させて使用できる。この安定化剤は連続相中で安定化する量、好ましくは約0.1～10重量%の範囲内である。

又、前記無機分散剤の微細な分散のために0.001～0.1重量%の範囲内の界面活性剤を使用することもあり。これは上記分散安定化剤の所期の作用を促進するためのものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタシル硫酸ナトリウム、アリルアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3,3'-ジスルホンジフェニル尿素-4,4'-ジアゾビス-アミノ-R-ナフトール-6-スル

ホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゾ-アゾ-ジメチルアニリン、2,2',5,5'-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4'-ジアゾビス-β-ナフトール-ジスルホン酸ナトリウム、その他を挙げることができる。

又、水に易溶性のモノマーは水中で乳化重合を同時におこし、できた懸濁液合物を小さな乳化重合粒子で汚すので水溶性の禁止剤、例えば金属塩等を加えて水相での乳化重合を防ぐこともよい。又、媒体の粘度をまして粒子の合一を防ぐために、水にグリセリン、グリニールなどを添加することもよい。又、易溶性モノマーの水への溶解度減少のためにNaCl, KCl, Na₂SO₄などの塩類を用いることも可能である。

重合開始剤としてはいずれか適当な重合開始剤、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キヌメンハイドロパーオキサイド、2,4-ジクロリルベンゾイルパーオ

キサイド、ラウロイルパーオキサイド等を使用してモノマーの重合を行わせることができる。一般的にはモノマーの重量の約0.5～5%の開始剤で十分である。

重合温度は通常50℃～120℃であるが、低温の方が均一な重合が行なわれるようになる。

モノマーとしては本発明において、トナーの重合体粒子を製するための重合性単量体の具体例としては、α-β不飽和単量体としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクタルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレンおよびその誘導体が挙げられ、その中でもスチレン単量体が最も好ましい。他の

ビニル系単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクタール、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、α-クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクタール、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミ

ノエチルなどのα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類などを挙げることができる。

本発明に係る重合体は重合に際して架橋剤を存在させて重合し架橋重合体としてもよい。好ましく用いられる架橋剤としては主に重合性の二重結合を二個以上有する化合物であり、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンおよびそれらの誘導体のような芳香族ジビニル化合物、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、ト

リエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、1-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどの如きジエチレン性カルボン酸エステル、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどの全てのジビニル化合物および3以上のビニル基を持つ化合物等が単独または混合物として選ばれる。さらにまた、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキササン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどの二価のアルコール類；マレイン酸、フマル酸、ノサコニン酸、シ

トラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの無水物またはこれらの低級アルコールとのエステルなどの二塩基酸類およびその誘導体；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコール類およびトリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上のカルボン酸類が架橋剤として本発明に用いられる。

かかる架橋剤の単量体への添加量0.005～20重量％、好ましくは0.1～5重量％の範囲が選ばれる。この添加量が多すぎると不溶解となりトナーとして定着性が失われやすくなる。また少なすぎるとトナーの特性である耐久性、保存性、耐摩耗性等の特性が付与しにくくなり、特に熱ロール定着方式の複写機等において架橋により重合体の分子量分布の拡大およびその結果としてトナー自体の性質により定着時のオフセット現象を防止するという作用効果を奏しに

くくなる。

トナーに用いられる着色剤としては、一般に知られている架橋剤を用いることができる。さらにカーボンブラック、磁性体も用いることができる。特に磁性体としてはマグネタイトが好ましく、表面処理したものも良い。

懸濁方法は重合開始剤、磁性体、単量体、及び添加剤を均一に溶解、又は分散せしめた単量体系を、懸濁安定剤を含有する水相すなわち連続相中に通常の攪拌機又はホモミキサー、ホモジナイザ等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が、所望のトナー粒子のサイズ、一般に30μ以下の大さを有する様に攪拌速度、時間を調整し、その後は分散安定剤の作用によりほどその状態が維持される際、攪拌を粒子の沈降が防止される程度に行なえばよい。重合温度は50℃以上、一般的には70℃～90℃の温度に設定し重合を行なう。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、沈澱、デカンテーション、濾心等の如き適当な方法により回収し、乾

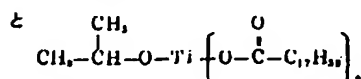
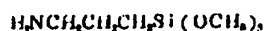
燥する。

〔実施例1〕

スチレン	200g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	2g
アゾビスイソブチロニトリル	4g
Lione Blue KL	10g

(東洋インキ社製)

をTKホモミキサー(特殊工業製)の加き高剪断力混合装置を備えた容器の中で約10分間一様に混合した。疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を

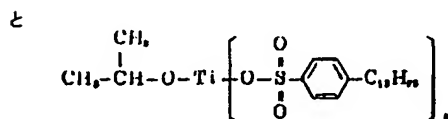


で処理して得られたものである。その間、温度は約55℃に昇温した。この時間で上記原料はスチレンモノマー中に均一に分散した。

2gのアエロジル#300(日本アエロジル社製)微粉末を600gの水に上記TKホモミキ

を実施例1と同様の操作で懸濁混合した。

疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理して得られたものである。又、親水性負帯電性シリカ微粉末には、アエロジル#200(日本アエロジル社製)を用いた。水洗、濾過乾燥した結果、個数平均径9.5μ、個数分布で6.35μ以下19%、体積分布で20.2μ以上3%(コールターカウンター、100μアパーチャー使用)を得た。

このトナーを200/300炭粉キャリアと10%で混合ブローオフ法によりトリガを測定した結果-6.2μC/gを得た。さらにこのトナーを二成分現像剤とし、NP-5000で現像したところ良好な画像を得ることができた。

サーで分散し、70℃に保つた系に、TKホモミキサーの攪拌下に上記スラリーを投入し、4000rpmで30分間攪拌した。そのうちこの反応混合系をバドルで攪拌で攪拌し、重合を完納させた。水洗、濾過乾燥し、個数平均径10.2μ、個数分布で6.35μ以下21%、体積分布で、20.2μ以上3%(コールターカウンター、100μアパーチャー使用)を得た。

このトナーを200/300の炭粉キャリアと10%で混合、ブローオフ法で、トリガを測定した結果、-5.6μC/gを得た。さらに、このトナーを二成分現像剤とし、NP-5000で現像したところ良好な画像を得ることができた。

〔実施例2〕

スチレン	200g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	1g
2-2'-アゾビス-(2,4-ジメチル パレロニトリル)	4g
Papiogen Blue L-7040	15g

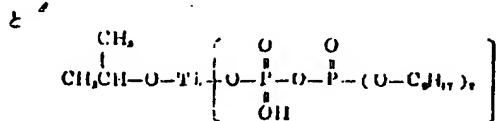
(BASF社製)

〔実施例3〕

スチレン	180g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	2g
n-ブチルメタクリレート	20g
過酸化ベンゾイル	3g
DL-270(チタン工業製)	100g

を実施例1と同様の操作で懸濁混合した。

疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理したものであり、分散媒中に含有させた親水性負帯電性シリカ微粉末はアエロジル#200(日本アエロジル社製)である。水洗、濾過、乾燥した結果、個数平均径8.9μ、個数分布で、6.35μ以下21%、体積分布で、20.2μ以上2%(コールターカウンター、ア

特開昭59- 53856 (8)

平 続 補 正 書 (自発)

昭和58年11月29日



特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

バーチャ-100μ使用)を得た。

このトナーを200/300 紙粉キャリアと10%で混合ブローオフ法で測定した結果-5.5μC/gを得た。さらにこのトナーをNP-200Jによつて現像したところ、良好な画像を得ることができた。

1. 事件の表示

昭和57年 特 許 願 第164574号

2. 発明の名称

トナーの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区下丸子3-30-2

名 称 (106) キヤノン株式会社

代表者 買 来 船 三 郎

4. 代 理 人

居 所 〒146 東京都大田区下丸子3-30-2

キヤノン株式会社内 (電話758-2111)

氏 名 (6997) 弁理士 丸 島 徹 一



特許庁

明 細 書

5. 補正の対象

明 細 書

6. 補正の内容

明細書全文を別紙のとおり補正する。

1. 発明の名称

トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

疎水性正帯電性シリカ微粉末と合成樹脂単量体と重合開始剤とを含有するトナー材料を、親水性負帯電性シリカ微粉末を含有し、前記単量体とほとんど相容しない分散媒中に分散させて懸濁重合する工程を有するトナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、静電画像等を現像するためのトナーとその製造方法に関する。

従来、トナーは一般に熱可塑性樹脂中に着色剤、その他添加剤を溶解混合し、均一に分散した後、冷却して、微粉碎装置、分級機により、所望の粒径を有するトナーを製造してきた。

この製造法はかなり優れたトナーを製造し得るが、トナー用材料の選択範囲にある種の制限がある。

すなわち、粉碎方法を用いて得られるトナー

は、粉碎されやすくするために、その材料がある程度脆性をもっていなくてはならない。しかし、あまりにも脆性の高いものは、微粉化され過ぎてしまい、適切な粒度分布のトナーを得るために微粉をカットしなくてはならず、そのためコストアップにつながる。また、複写機の現像器の中で、さらに微粉化されてしまう場合もある。また、熱安定性を改善するために低融点の材料を用いたり、圧力安定性の材料を用いた場合、粉碎装置、あるいは分級装置の中で融着現象を生じ、連続生産できない場合が生ずる。

トナーの他の必要條件は、現像に適した表面電荷特性を有すること、優れた像を形成すること、放置して性能の変化がなく、凝固（ブロッキングなど）しないこと、適当な熱あるいは圧安定特性を有すること、感光体表面などを汚染しないことなどがあげられる。

懸濁重合によって得られる静電荷像現像用トナーは、粉碎法の欠点を克服したものである。すなわち、粉碎工程をまるで含まないために脆性は

化には分散剤の選択と攪拌条件が重要である。低速攪拌では大きな粒子しか得られず、一方高速攪拌では小さな粒子が得られるが、空気の入力による重合度の低下及び重合収率の低下が認められる。また、このような高速攪拌においても重合の進行にともなって重合体の粘度がしだいに増して、粒子の粘着し易い重合中期には粒子の合一を防ぐことができず大きな粒子となる。このような合一を防ぐために NaCl 、 Na_2SO_4 等の電解質を加えて界面張力を増す方法、グリコール、グリセリン等を加えて分散媒の粘度を増す方法等が知られているが、一般的には 30μ 以下の粒子を得るのは困難であった。つまり、トナーとして満足する粒径、すなわち個数平均径 $10\mu \sim 20\mu$ 位の微細な粒子を得ることはむずかしい。それは、結局、合一を防ぐ方法が充分ではないからである。そこで、重合性単体と無機質分散剤との組み合わせにおいて、カチオン性重合性単体又は難水溶性有機アミン化合物の添加により重合性単体粒子の界面がカチオンに、又は、アニオン性重合

性単体でなく、球形で流動性に優れた、そのため摩擦帯電が均一である。さらに重合を適当にコントロールすることあるいは変換剤などを使うことによって定着特性の優れたトナーを得ることができ

る。しかしながら、合一のない安定に懸濁した系で重合を行うこと、また、重合によって均一な粒径分布を有する微細な重合体粒子を得ることは、技術的にむずかしい。そこで重合性単体体系を水中で懸濁重合するに際し、重合の進行にともない重合体粒子の合一を防ぐために懸濁安定剤を使用する。

一般に安定剤として用いられているものは、水溶性高分子と難溶性の微粉状の無機化合物に大別され、前者にはゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール等があり、後者には BaSO_4 、 CaSO_4 、 ZnCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaCO_3 のとき難溶性塩類、タルク、粘土、脂肪酸、界面活性剤、無機高分子、金属化合物の粉末がある。

懸濁重合において、粒子の大きさ、重合の安定

性単体の添加によりアニオンに帯電している。

一方無機質分散剤は重合性単体粒子と原料の帯電を有し、このため、重合性単体粒子の表面をイオニックな強固な結合により完全に均一に被覆して合一を防ぎ、個数平均径が $10 \sim 20\mu$ 位の微細な粒子を得る方法が提案されている。

しかしながら、カチオン性単体や難水溶性有機アミン化合物は、若下水に溶解するため、粒子が充分安定になるとは言えない。そのため、アニオン性の無機分散剤を十分にひきつけることができず、ゆえに粒度分布も充分狭いとは言えずまた、帯電性にも若干問題がある。

そこで本発明の目的は、かかる懸濁重合によるトナーにおいてかかる欠点を解決したトナーの製造方法を提供するものである。

すなわち本発明は、負帯電性の新規なる静電荷像現像用トナーの製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、粒度分布がせまく、適当な粒径をもつトナーの製造方法を提供するものであ

る。

さらに本発明は、流動性が良く、両酸性のすぐれた静電荷像現像用トナーの製造方法を提供するのである。

その特徴とするところは、親水性正帯電性シリカ微粉末と合成樹脂単量体と重合開始剤とを含有するトナー材料を、親水性負帯電性シリカ微粉末を含有し、前記単量体とほとんど相溶しない分散媒中に分散させて懸濁液を形成する工程を有するトナーの製造方法にある。

すなわち、親水性正帯電性シリカ微粉末は、単量体系中に分散させると容易に分散し、分散媒中にかかる単量体系を懸濁しても、まったく分散媒中には出てこない。そこで、かかる分散媒中に親水性負帯電性シリカ微粉末を分散させておくと、懸濁粒子表面の親水性正帯電性シリカ微粉末と、分散媒中の親水性負帯電性シリカ微粉末が静電的引力により結合し、懸濁粒子表面に親水性負帯電性シリカ微粉末が強固に均一に被覆する。そのため懸濁粒子の合一が助けられ、粒度分布のせま

特開昭59- 53856 (10)

い、微細な粒子が容易に得られる。

このようにして得られたトナーは流動性が良く、帯電が均一で、両酸性も良好である。

単量体系に含有する親水性正帯電性シリカ微粉末は単量体100重量部に対して50倍以下が好ましく、10~0.1重量部がより好ましい。又、分散媒中に含有する親水性負帯電性シリカ微粉末は、単量体100重量部に対して10重量部以下が好ましく、5~0.1重量部がより好ましい。

本発明に用いられるシリカ微粉末は一般的な正帯電性表面処理剤と炭水化表面処理剤を用いることができる。正帯電性表面処理剤として、例えば、一般式 X^mSiY^n で表わされるものがある。ここでXはアルコキシ基またはクロル原子、 $m:1$ 又は 2 又は 3 、Yは1級~3級アミノ基を有する炭化水素基、 $n:3$ 又は 2 又は 1 、具体的には次のようなものがある。

炭水化表面処理剤として、シラン系カップリング剤、

チタン系カップリング剤などがあり、具体的には次の

ようなものがある。

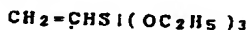
γ-クロロプロピルトリメトキシシラン



ビニトリクロルシラン



ビニトリエトキシシラン



ビニトリス(βメトキシエトキシ)シラン



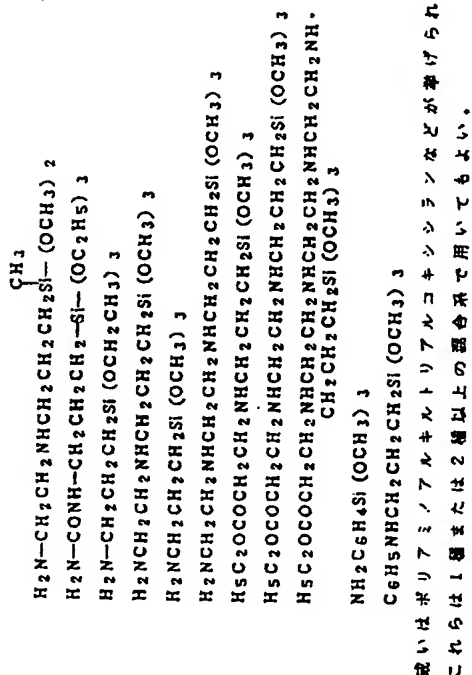
β-(2,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン



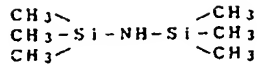
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン



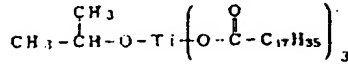
γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン



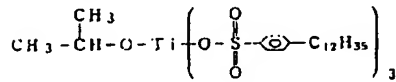
ヘキサメチルジシラザン



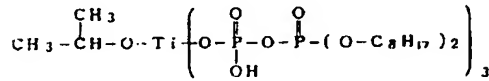
イソプロピルトリスステアロイルチタネート



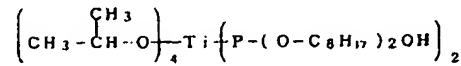
イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート



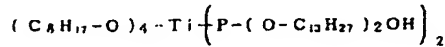
イソプロピルトリス(ジオクチルバイロホスフェート)チタネート



テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート

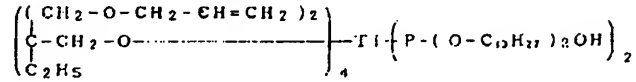


テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート

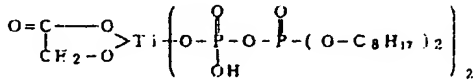


テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)

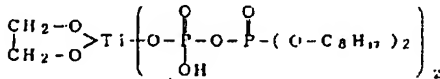
ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート



ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセートチタネート



ビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレンチタネート



シリカ微粉末の処理方法としては、一般的方法で良い。例えばシリカ微粉末を攪拌しておき、これに処理剤の溶液を少しずつ加えて処理することができる。また、気相中で、シリカ微粉末に処理剤もしくはその溶液を気化して吹きつけるなどの方法がある。

処理剤は、正帯電性表面処理剤を処理してから改めて疎水化表面処理剤を処理しても良いし、適当な割合で両表面処理剤を混合して同時に処理しても良い。また、数種の処理剤を用いても良い。

本発明に用いる親水性負帯電性シリカ微粉末としては、一般的なものが用いられるが、例えば、アエロジル#130、#200、#300、#380(日本アエロジル社)を用いることができる。

有機樹脂単量体としては、次のようなものが本発明に適用出来る。

スチレン、*n*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、

3,4-ジクロロスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、等のスチレンおよびその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどの二チレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、溴化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのα-メチレン脂肪族モノカルボノ酸エステル類；アクリル酸

イチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸 2-クロロエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバジール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピリドンなどの *N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体などがある。

本発明では、カチオン性モノマーまたは難水溶性有機アミン化合物を同時に用いても良い。

カチオン性モノマーとしては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルア

クリレート、*N*-ビニルカルバジール、ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、*N*-*n*-ブトキシアクリルアミド等、その分子内に官能基を含むモノマーがあげられる。

難水溶性有機アミン化合物としては、次のようなものが本発明に適用出来る。

ヘプタルアミン、オクタールアミン、ドデシルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジドデシルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、*n*-テトラデシルジメチルアミン、ジニリン、メチルアニリン、トリベンジルアミン、ジフェニルアミン、等がある。

これらイオン性モノマーは、共重合することにより重合体の一部となって、分散媒に存在するシリカとイオンの結合し、粒子を安定化せしめる。

重合に際して、次のような架橋剤を存在させて

重合し、架橋重合体としてもよい。

ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシジエチルフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジブロムネオペンチルグリコールジメタクリレート、フタル酸アリル、1,2-ブ

ロビレングリコール、1,3-ブタンジオールなど、一般の架橋剤を適宜用いることができる。

これら架橋剤は、使用量が多いと定着性が劣ることとなる。また使用量が少ないとトナーとして必要な耐ブロッキング性、耐久性などの性質が悪くなり、熱ロール定着において、トナーの一端が紙に完全に固着しないでローラー表面に付着し、次の紙に移るといったオフセット現象を防ぐことができにくくなる。故に、これら架橋剤の使用量は、モノマー総量に対して0.051 ~ 1.5重量%（より好ましくは0.1 ~ 1.0重量%）で使用するが良い。

重合開始剤としてはいずれか適当な重合開始剤、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キュメンハイドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等を使用してモノマーの重合を行なわせることができる。一般的にはモノマー

の重量量の約 0.1~1.0% (より好ましくは 0.5~5%) の開始剤で十分である。

本発明において、分散媒は、水に少量の酸、アルカリ、アルコール、分散安定化剤を併用しても良い。

分散安定化剤としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびそれらの塩、デンプン、ガムアルキン酸塩、ゼイン、カゼイン、リン酸三カルシウム、タルク、硫酸バリウム、ベントナイト、水酸化アルミニウム、水酸化第2鉄、水酸化チタン、水酸化トリウム等が使用できる。

この安定化剤は連続相中で重合性化合物を安定化する量、好ましくは重合性化合物に対して約 0.1~1.0 重量% の範囲内で用いる。

又、前記無機分散剤の数種を分散のために、重合性化合物に対して 0.001~0.1 重量% の範囲内の界面活性剤を併用することもよい。これは上記

い、又、媒体の粘上をまして粒子の合一を防ぐために 水にグリセリン、グリコールなどを添加することもよい。又、易溶性モノマーの水への溶解度減少のために NaCl 、 KCl 、 Na_2SO_4 などの塩類を用いることも可能である。

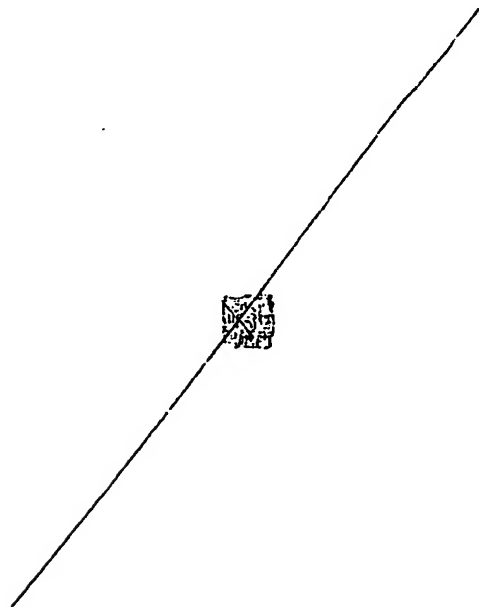
トナーに用いられる着色剤としては、一般に知られている顔料を用いることができる。さらにカーボンブラック、磁性体も用いることができる。特に磁性体としてはマグネタイトが好ましく、表面処理したものも良い。

懸濁方法は、重合開始剤、単量体、及び添加剤を均一に溶解、又は、分散せしめた単量体系を、懸濁安定剤を含有する水相すなわち連続相中に通常の攪拌機又はホモミキサ、ホモジナイザ等により分散せしめる。好ましくは単量体溶液が、所望のトナー粒子のサイズ、一般に 30μ 以下の大きさを有する様に攪拌速度、時間を調整し、その後分散安定剤の作用によりほゞその状態が維持される様、攪拌を粒子の沈降が防止される程度に行なえばよい。重合温度は 50°C 以上、一般的に

分散安定化剤の所期の作用を促進するためのものであり、その具体例としては、イデニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、アリル-アルキル-ポリエ-テルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3, 3-ジスルホンジフェニル炭素-4, 4-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゾジ-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチル-2, 2-ナフトール-ジスルホン酸ナトリウム、その他を挙げることができる。

又、水に易溶性のモノマーは水中で乳化重合を同時におこし、できた懸濁重合物を小さな乳化重合粒子で得るので水溶性の重合禁止剤、例えば金属塩等を加えて水相での乳化重合を防ぐこともよ

は $70\sim90^\circ\text{C}$ の温度に設定して重合を行なう。反応終了後、生成したトナー粒子を洗滌、濾過、デカンテーション、遠心等の加き適当な方法により回収し、乾燥する。

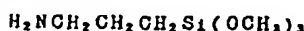


(実施例 1)

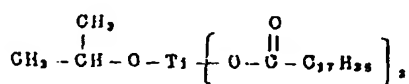
スチレン	200 g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	2 g
アゾビスイソブチロニトリル	4 g
Lionel Dye KL	10 g

(東洋インキ社製)

を TK ホモミキサー (特殊工業 (株) 製) の如き高剪断力混合装置を備えた容器の中で約 10 分間一様に混合した。疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を

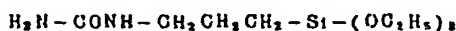


と

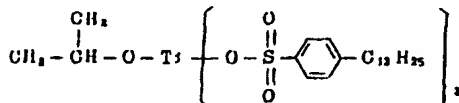


で処理して得られたものである。その間、温度は約 55℃ に昇温した。この時間で上記原料はスチレンモノマー中に均一に分散した。

2 g のアエロジル + 300 (日本アエロジル社製) 微粉末を 600 g の水に上記 TK ホモミキサーで分散し、70℃ に保つた系に、TK ホモミキサーの



と



で処理して得られたものである。又、親水性負帯電性シリカ微粉末には、アエロジル + 200 (日本アエロジル社製) を用いた。水洗、乾燥乾燥した結果、個数平均径 9.5μ、個数分布で 6.35μ 以下 19%、体積分布で 20.2μ 以上 3% (コールターカウンター、100μm アパーチャー使用) を得た。

このトナーを 200/300 鉄粉キャリアと 10% で混合ブローオフ法によりトリガを測定した結果 -6.2μc/g を得た。さらにこのトナーを二成分現像剤とし、NP-5000 で現像したところ良好な両像を得ることができた。

(実施例 3)

スチレン	180 g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	2 g
n-ブチルメタクリレート	20 g
過酸化ベンゾイル	3 g

特開昭 59- 53856 (14)

攪拌下に上記スラリーを投入し、4000 rpm で 30 分間攪拌した。そののちこの反応混合系をバドルで攪拌で攪拌し、重合を完結させた。水洗、乾燥乾燥し、個数平均径 10.2μ、個数分布で 6.35μ 以下 21%、体積分布で、20.2μ 以上 3% (コールターカウンター、100μm アパーチャー使用) を得た。

このトナーを 200/300 の鉄粉キャリアと 10% で混合、ブローオフ法で、トリガを測定した結果、-5.6μc/g を得た。さらに、このトナーを二成分現像剤とし、NP-5000 で現像したところ良好な両像を得ることができた。

(実施例 2)

スチレン	200 g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	1 g
2-2'-アゾビス-(2,4-ジメチルフェロニトリル)	4 g
Padlogon Blue L-7040	15 g

(BASF 社製)

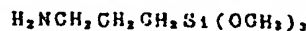
を実施例 1 と同様の操作で懸濁重合した。

疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を

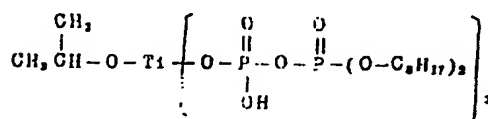


を実施例 1 と同様の操作で懸濁重合した。

疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



と



で処理したものであり、分散媒中に含有させた親水性負帯電性シリカ微粉末はアエロジル + 200 (日本アエロジル社製) である。水洗、乾燥乾燥した結果、個数平均径 8.9μ、個数分布で、6.35μ 以下 21%、体積分布で、20.2μ 以上 2% (コールターカウンター、アパーチャー 100μm 使用) を得た。

このトナーを 200/300 鉄粉キャリアと 10% で混合ブローオフ法で測定した結果 -5.5μc/g を得た。さらにこのトナーを NP-200J によつて現像したところ、良好な両像を得ることができた。